

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
Please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 424 673 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90118171.9

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C25D 1/14, B28B 1/26,  
H01M 10/39, C04B 35/10**

(22) Anmeldetag: 21.09.90

(30) Priorität: 26.09.89 DE 3932037

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.05.91 Patentblatt 91/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT

(71) Anmelder: Asea Brown Boverl  
Aktiengesellschaft  
Kallstadter Strasse 1  
W-6800 Mannheim 31(DE)

(72) Erfinder: Schuh, Lothar, Dr.  
Dlemstrasse 1  
W-6940 Weinheim(DE)  
Erfinder: Harbach, Friedrich, Dr.  
Schmitthenerstrasse 26  
W-6900 Heidelberg 1(DE)  
Erfinder: Nienburg, Hans, Dr.  
Burgstrasse 40  
W-6900 Heidelberg(DE)

(74) Vertreter: Rupprecht, Klaus, Dipl.-Ing. et al  
c/o Asea Brown Boverl Aktiengesellschaft  
Zentralbereich Patente Postfach 100351  
W-6800 Mannheim 1(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formkörpers.

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formkörpers durch nasse Formgebung über eine elektrophoretische Abscheidung eines keramischen Grünkörpers aus einer stabilen Suspension. Die Abscheidung erfolgt auf der Innenseite einer Hohlelektrode. Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen eine Hohlelektrode zu verwenden, die nach einer Trocknung eines hergestellten keramischen Grünkörpers zerstört wird, um sie vom Grünkörper zu entfernen. Eine solche Hohlelektrode kann aus Kohlenstoff bestehen und durch Wegbrennen entfernt werden oder aus einem niedrigschmelzenden Metall und durch Herunterschmelzen entfernt werden. Die Verwendung einer solchen Hohlform ermöglicht die Herstellung von Formkörpern mit komplexen Formen mit hoher Oberflächengüte, welche mit einer festen, z.B. aus Edelstahl bestehenden Hohlelektrode nicht herstellbar wären.

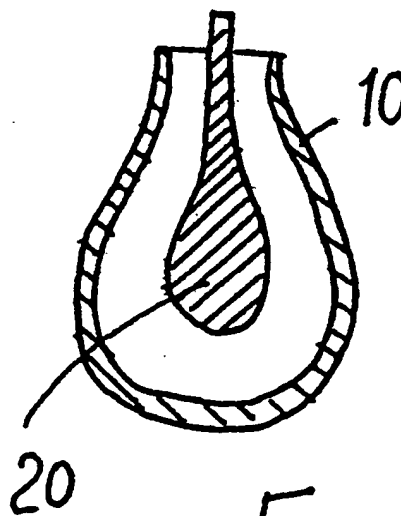


Fig 1

EP 0 424 673 A1

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KERAMISCHEN FORMKÖRPERS

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formkörpers nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Ein solches Verfahren ist aus der DE-OS 38 01 328 bekannt und wird beispielsweise zur Herstellung von Formkörpern aus einer ionenleitenden Keramik benutzt. Eine typische Anwendung ist die Herstellung von Festelektrolytkörpern für Natrium/Schwefel-Zellen in Hochenergiebatterien zur Speicherung elektrischer Energie.

Das bekannte Verfahren zur naßchemischen Formgebung durch elektrophoretische Abscheidung aus einer Suspension, das auch im Rahmen der Erfindung zur Anwendung kommt, erfordert eine hochpolierte elektrisch leitende Hohlelektrode, in welche die Suspension eingefüllt wird, und einen Dorn, der als Gegenelektrode in die Suspension eintaucht.

Die Suspension wird bevorzugt nach einem chemischen Dispergierverfahren unter Verwendung von keramischem Pulver und einer Kombination von Dispersionsmittel und Dispergiermittel hergestellt.

Die Suspension wird in die Hohlelektrode gegeben, der Dorn eingetaucht und die elektrophoretische Abscheidung an der Innenseite der Hohlelektrode durchgeführt. Nach ausreichender Trocknung wird ein so hergestellter Grünkörper aus der Hohlelektrode genommen und anschließend zur Fertigstellung des Formkörpers gesintert.

Nach dem bekannten Verfahren lassen sich beidseitig offene oder einseitig geschlossene, zylindrische oder leicht konisch geformte Formkörper herstellen. Es wird dazu eine in entsprechender Weise geformte Hohlelektrode aus Edelstahl benutzt, wobei die Fläche, auf der der Formkörper abgeschieden wird, hochpoliert ausgeführt ist, wenn glatte Formkörper gewünscht werden.

Die Trennung eines Grünkörpers von der Hohlelektrode ist sehr einfach möglich, da der Grünkörper nach der Abscheidung während des Trocknungsvorgangs schrumpft und sich von der Wandung der Hohlelektrode ablöst. Der keramische Grünkörper kann dann aus der Hohlelektrode herausgenommen werden.

Komplizierter geformte Formkörper, deren maximaler Durchmesser größer ist als die Öffnung der Hohlelektrode lassen sich nach dem bekannten Verfahren allerdings nicht herstellen. Derartige Formkörper können beispielsweise wünschenswert sein aufgrund von Leistungsanforderungen an Batterien, welche unter Verwendung solcher Formkörper hergestellt werden, oder aufgrund von sonstigen Formvorgaben.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrun-

de, ein verbessertes Verfahren anzugeben.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 dadurch gelöst, daß eine Hohlelektrode verwendet wird, welche nach einer Vortrocknung des hergestellten Grünkörpers zerstört wird, um sie vom Grünkörper zu entfernen. Auf diese Weise lassen sich auch komplexe Formkörper herstellen.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in Unteransprüchen angegeben.

Gemäß solcher Ausgestaltungen kann beispielsweise eine Hohlelektrode aus Kohlenstoff verwendet werden, welche sich durch Wegbrennen entfernen läßt, oder eine Hohlelektrode aus einem niedrigschmelzenden Metall oder einer Legierung, welche durch Herunterschmelzen vom Grünkörper entfernt werden kann.

Die vorgeschlagenen Werkstoffe für die Hohlelektrode sind gute elektrische Leiter, sind inert gegen die verwendete Suspension und sind leicht in die entsprechende Form zu bringen.

Es wäre denkbar, anstelle der vorgeschlagenen einstückigen Hohleelektroden auch zusammengesetzte Formteile z.B. aus Edelstahl zu verwenden. Zusammengesetzte Hohleelektroden hätten aber den Nachteil, daß sie Nahtabdrücke an den Grünkörpern hinterlassen können, welche dann Schwachstellen der Keramik bilden, von denen durch Rissbildung eine mechanische Zerstörung ausgehen kann. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte und gesinterte keramische Formkörper zeichnen sich dagegen durch besonders hohe mechanische Stabilität aus.

In der Zeichnung sind in den Figuren 1 bis 4 beispielhaft Elektrodenanordnungen dargestellt, welche zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden können.

Fig. 1 zeigt eine kolbenförmige Hohlelektrode 10 und eine daran angepaßte Gegenelektrode 20. Fig. 2 zeigt eine gebogene Hohlelektrode 11 und eine zugehörige Gegenelektrode 21. Fig. 3 zeigt eine Hohlelektrode 12 und eine angepaßte Gegenelektrode 22 mit in axialer Richtung variierendem Durchmesser. Fig. 4 zeigt eine Hohlelektrode 13 mit einem oben umgreifenden Rand 1 und einer angepaßten Gegenelektrode 23.

Die Gegenelektrode 20 bis 23 kann in allen Fällen aus V2A-Stahl hergestellt werden. Als Hohlelektrode 10 bis 13 kann eine wegbrennbare Kohlelektrode verwendet werden oder eine Metallelektrode, deren Schmelzpunkt unterhalb von etwa 700 °C liegt, die sich leicht in eine gewünschte Form bringen läßt und die möglichst in einem Recycling-Prozess wiederverwendbar ist. Diese Bedingungen erfüllen z.B. Hohleelektroden aus Alumi-

nium, Zinn, Messing, Wood'schem Metall (4 Bi, 2 Pb, 1 Sn, 1 Cd) und der Rose'schen Legierung (4 Bi, 1 Pb, 1 Sn).

Nachstehend wird als Ausführungsbeispiel die Herstellung eines Formkörpers aus Alpha-Aluminiumoxid beschrieben, wobei eine erste Variante mit abbrennbarer Kohlelektrode und eine zweite Variante mit einer Aluminiumelektrode angegeben ist.

Zur Herstellung einer stabilen Suspension werden 1,4 Gew.-% Polyacrylsäure (bezogen auf Alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) unter Rühren in Ethanol gelöst und dann werden unter Rühren 50 Gew.-% Alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bezogen auf den Gesamtansatz) darin suspendiert. Anschließend wird der Ansatz unter Rühren und Kühlen mit Ultraschall beschallt.

Die so hergestellte und vorsedimentierte Suspension wird nach der ersten Variante in eine Hohlelektrode aus Kohlenstoff oder nach der zweiten Variante in eine Hohlelektrode aus Aluminium eingefüllt.

Die Herstellung eines Formkörpers als Grünkörper durch Abscheidung von keramischem Pulver aus der stabilen Suspension an der Innenseite einer Hohlelektrode findet bei Feldstärken von etwa 17 Vcm<sup>-1</sup> und 1 mA Stromstärke statt. Als Gegenelektrode dient ein komplementär zur Hohlelektrode geformter Körper aus V2A-Stahl.

Nach dem Abscheidungsverfahren, d.h. wenn die Wandstärke des Grünkörpers genügend dick ist, wird die Elektrophorese gestoppt und die verbleibende Suspension aus der Hohlelektrode ausgesaugt.

Die Anordnung wird zunächst an Luft vorge-trocknet und dann nach der ersten Variante langsam im Ofen auf eine Temperatur von etwa 700°C gebracht. Dabei verbrennt die den Grünkörper umgebende Hohlelektrode aus Kohlenstoff rückstandslos. Nach etwa 1 Stunde Haltezeit bei der genannten Temperatur kann der Formkörper dann bis zur Sintertemperatur zwischen 1400°C und 1600°C aufgeheizt werden.

Beim Verfahren nach der zweiten Variante, also mit Aluminiumelektrode, wird zunächst ebenfalls an Luft vorgetrocknet und dann die Anordnung im Ofen auf eine Temperatur von wenigstens 660°C gebracht, wobei die Aluminiumelektrode schmilzt und abtropft. Anschließend wird der übrigbleibende Grünkörper ebenfalls bei 1400°C bis 1600°C gesintert.

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formkörpers durch nasse Formgebung, wobei
  - eine Suspension aus kleinen, elektrisch geladenen keramischen Teilchen hergestellt wird,
  - die Suspension in eine Hohlelektrode dekantiert

wird und in die Suspension ein Dorn als Gegenelektrode getaucht ist,

- in dieser Anordnung eine elektrophoretische Abscheidung der keramischen Teilchen an der Innenseite der Hohlelektrode durch Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden durchgeführt wird,

- der sich an der Hohlelektrode bildende Niederschlag getrocknet wird, so daß ein keramischer Grünkörper entsteht,

- der Grünkörper von der Elektrode entfernt und anschließend zu einem dichten Formkörper gesintert wird,

dadurch gekennzeichnet, daß eine Hohlelektrode verwendet wird, welche nach dem Trocknungsvorgang zerstört wird, um sie vom Grünkörper zu entfernen.

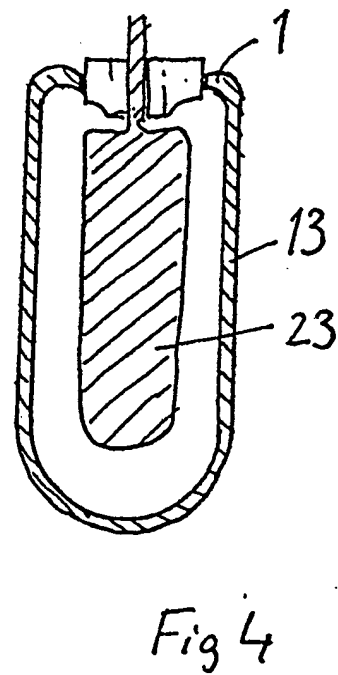
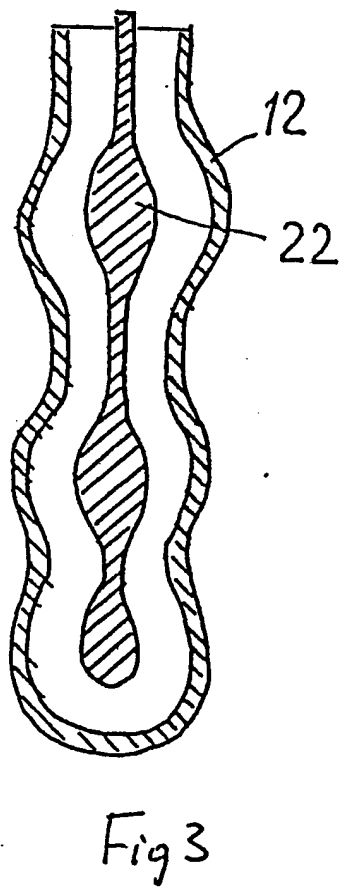
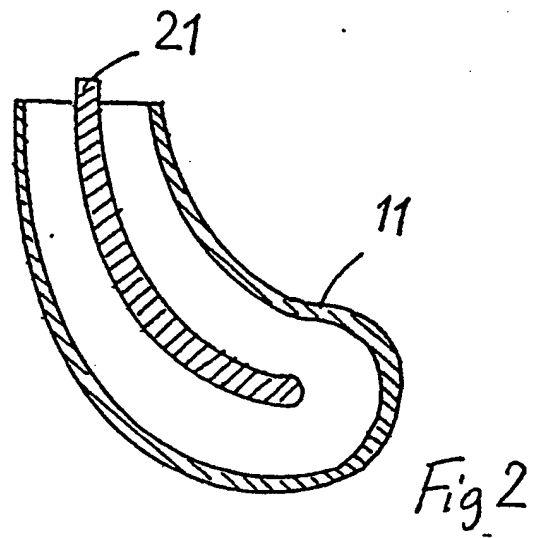
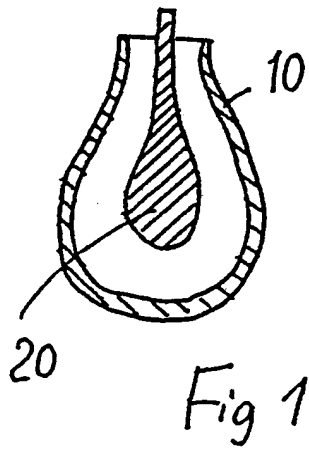
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine hochpolierte Hohlelektrode verwendet wird, welche aus dichtem Kohlenstoff hergestellt wird und eine geringe Oberflächenrauigkeit des darauf abgeschiedenen Formkörpers gewährleistet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Hohlelektrode verwendet wird, welche hergestellt ist aus einem niedrigschmelzenden Metall, wie Aluminium oder Zinn, oder aus einer niedrigschmelzenden Legierung, wie Messing, Wood'sches Metall (4 Bi, 2 Pb, 1 Sn, 1 Cd) oder Rose'sche Legierung (2 Bi, 1 Pb, 1 Sn).

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlelektrode durch Wegbrennen vom Grünkörper entfernt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlelektrode durch Herunterschmelzen vom Grünkörper entfernt wird.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Keramikpulver zur Herstellung der Suspension verwendet wird.





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 324 972 (ASEA BROWN BOVERI) * ganzes Dokument *; & DE-A-3801328 (Kat. D) ---	1,3,5,6	C 25 D 1/14 B 28 B 1/26 H 01 M 10/39 C 04 B 35/10
Y	CA-A- 945 511 (E. SZABO) * Seite 8, Zeilen 16-18; Ansprüche 1,6 * ---	1,3,5,6	
A	GB-A- 843 102 (MULLARD) * Ansprüche 1,5 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 25 D 1/00 B 28 B 1/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 02-01-1991	Prüfer KESTEN W.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			